

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327493

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/22  
H01L 21/324

(21)Application number : 11-138891

(71)Applicant : SHINKOSHA:KK

(22)Date of filing : 19.05.1999

(72)Inventor : KAWASAKI MASASHI  
KOINUMA HIDEOMI  
TAKAHASHI KAZUHIRO  
NAKAMURA HITOSHI

## (54) TREATMENT OF SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a surface smooth in atomic level by heat treating a single crystal of  $\text{ScMgAlO}_4$  at a heating temp. in a specified range.

SOLUTION: The heating temp. for a single crystal of  $\text{ScMgAlO}_4$  is in the range of 900 to 1,300°C, and the heating temp. for each single crystal of  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  is in the range of 900 to 1,300°C. The heating temp. for each single crystal of  $\text{NdGaO}_3$  and  $\text{ZnO}$  is in the range of 900 to 1,200°C. However, when the single crystal of  $\text{NdGaO}_3$  being (110) face orientation is heat-treated, the heating temp. is in the range of 1,000 to 1,100°C. The preferable heating temp. for each single crystal of  $\text{SrTiO}_3$ , Nb:  $\text{SrTiO}_3$  or  $\text{LaAlO}_3$  is in the range of 900 to 1,300°C. The heating time for each single crystal is at least 1 h. As the surface of the thus treated single crystal is smooth in atomic level, a high quality single crystal thin film can be prepared. Further, performance and yield of an electronic device or the like prepared using the thin film is improved as the quality of the thin film is improved. The thin film is also used as a testing substrate for observing a gene (DNA) while placing the gene on the substrate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.04.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

- [Claim 1]  $\text{ScMgAlO}_4$  Art of the single crystal characterized by heat-treating a single crystal (scandium magnesium aluminates) by whenever [ stoving temperature / of 900-1,300 degrees C ].
- [Claim 2] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 1 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (0001).
- [Claim 3]  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$  Art of the single crystal characterized by heat-treating a single crystal (lanthanum strontium aluminum tantalate) by whenever [ stoving temperature / of 900-1,300 degrees C ].
- [Claim 4] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 3 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (001).
- [Claim 5]  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Art of the single crystal characterized by heat-treating a single crystal (spinel) by whenever [ stoving temperature / of 900-1,300 degrees C ].
- [Claim 6] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 5 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (111).
- [Claim 7]  $\text{NdGaO}_3$  Art of the single crystal characterized by heat-treating a single crystal (NEOJI gallate) by whenever [ stoving temperature / of 900-1,200 degrees C ].
- [Claim 8] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 7 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (001).
- [Claim 9] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 7 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (110).
- [Claim 10] Whenever [ stoving temperature ] is the art of the single crystal according to claim 9 characterized by being the range of 1,000-1,100 degrees C.
- [Claim 11] The art of the single crystal characterized by heat-treating a  $\text{ZnO}$  (zinc oxide) single crystal by whenever [ stoving temperature / of 900-1,200 degrees C ].
- [Claim 12] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 11 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (0001).
- [Claim 13]  $\text{SrTiO}_3$  Art of the single crystal characterized by heat-treating a single crystal (strontium titanate) by whenever [ stoving temperature / of 1,100-1,300 degrees C ].
- [Claim 14] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 13 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (111).
- [Claim 15]  $\text{Nb:SrTiO}_3$  Art of the single crystal characterized by heat-treating a single crystal (niobium strontium titanate) by whenever [ stoving temperature / of 1,000-1,200 degrees C ].
- [Claim 16] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 15 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (100).
- [Claim 17]  $\text{LaAlO}_3$  Art of the single crystal characterized by heat-treating a single crystal (lanthanum aluminates) by whenever [ stoving temperature / of 900-1,200 degrees C ].
- [Claim 18] A single crystal is the art of the single crystal according to claim 17 characterized by being the ground substrate which consists of field bearing (100).

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] This invention relates to the art of the single crystal used for a semi-conductor, the substrate for oxide film formation, etc.

[Description of the Prior Art] In order to create a quality single crystal thin film on a single crystal substrate, the surface smoothness on the front face of a substrate is very important. Although the conventional substrate front face was raising surface smoothness by the device of the polish approach and conditions, it was not what can be referred to as flat on atomic level. for example, the sapphire which is a single crystal -- the number for June, 1994 of a magazine "electronics" -- being used as a substrate ingredient for forming the gallium nitride (GaN) film for blue light emitting diodes (Blue-LED) is known as indicated by the 34-37th page. In order to form the GaN film of high quality in a sapphire substrate front face, the above-mentioned front face needs to be super-flatness (flat on atomic level). Moreover, since it is necessary to create the thin film of a semi-conductor or the superconduction matter to homogeneity, for example on a substrate by creation of an electron device, a substrate front face needs to be super-flatness (flat on atomic level).

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, these people proposed the art for filling the above-mentioned demand (JP,7-267800,A). This art is SrTiO<sub>3</sub>. A fluorine system acidic solution and water are used as two kinds of solutions which dissolve the front face of a single crystal substrate per secondary grid atomic layer, the above-mentioned single crystal substrate is immersed in each solution by turns, this immersion process is repeated, and the substrate front face which is a flat field atomically and has a molecular layer step is obtained. According to this art, on atomic level, since the front face of a substrate is flat, it can be used for the substrate of creation of an electron device, and it can be used also as a substrate for an experiment for placing and observing for example, the gene DNA etc. The configuration or existence of this molecular layer step is permitted according to the application of a substrate. The purpose of this invention is to offer the art which makes the front face of a single crystal flat on atomic level by the simple approach without being based on the dissolution processing by the solution.

[Means for Solving the Problem] Then, these people propose the heat treatment approach for filling the above-mentioned demand. This art obtains the substrate front face which has a flat front face on atomic level by processing single b \*\*\*\*\* which performed polish processing on predetermined heat treatment conditions. The art of this invention heat-treats single crystal (1) - (8) set as the object of the following processing according to processing conditions predetermined in ambient atmospheres, such as atmospheric air (air), acescence, or neutrality, (annealing). (1) ScMgAlO<sub>4</sub> single-crystal (scandium magnesium aluminates) (2) (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub> O (Sr<sub>2</sub> AlTaO<sub>6</sub>).7 A single crystal (lanthanum strontium aluminum tantalate) (3) MgAl<sub>2</sub> O<sub>4</sub> A single crystal (spinel) (4) NdGaO<sub>3</sub> A single crystal (NEOJI gallate) (5) It is related with ZnO (zinc oxide) single crystal (6) SrTiO<sub>3</sub> single-crystal (strontium titanate) (7) Nb:SrTiO<sub>3</sub> single-crystal (niobium strontium titanate) (8) LaAlO<sub>3</sub> single-crystal (lanthanum aluminates) time amount conditions. The heating holding time is made into 1 hours or more. In the case of less than 1 hour, there is a possibility that the purpose of this invention may not be attained. It is related with heating conditions and is (1) ScMgAlO<sub>4</sub>. A single crystal (scandium magnesium aluminates) and (2) (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub> O (Sr<sub>2</sub> AlTaO<sub>6</sub>).7 Single crystal MgAl<sub>2</sub> O<sub>4</sub> (lanthanum strontium aluminum tantalate) (3) To single crystal (spinel) each \*\*\*\*, the range of 900-1,300 degrees C is desirable. If whenever [ stoving temperature ] does not fill 900 degrees C in these cases, and when 1,300 degrees C is exceeded, there is a possibility that it may not become a flat thing in the atomic level which each single crystal front face expects. Moreover, to each \*\*\*\* of (4) NdGaO<sub>3</sub> single crystal (NEOJI gallate) and (5) ZnO (zinc oxide) single crystal, the range of 900-1,200 degrees C is desirable. When whenever [ stoving temperature ] is outside the above-mentioned range, a possibility that flattening in atomic level may not be expectable is shown in the front face of each single crystal. However,

NdGaO<sub>3</sub> In a single crystal (NEOJI gallate), when processing the thing of field bearing (110), the range whenever [ stoving temperature / whose ] is 1,000-1,100 degrees C is desirable. Furthermore with (6) SrTiO<sub>3</sub> single crystal (strontium titanate), it is 1,000 - 1,200-degree-C and (8) LaAlO<sub>3</sub> at 1,100-1,300 degrees C and (7) Nb:SrTiO<sub>3</sub> single crystal (niobium strontium titanate). In a single crystal (lanthanum aluminates), the range of 900-1,200 degrees C is desirable. When whenever [ each stoving temperature ] is outside the above-mentioned range, a possibility that flattening in atomic level may not be expectable is shown in the front face of each single crystal.

[Function] With the single crystal processed by this art, on atomic level, since that front face is flat, it can create the single crystal thin film of high quality. Moreover, in connection with upgrading of a thin film, the engine performance and the improvement in the yield of the electron device to create are expectable. Moreover, a flat front face can be used on atomic level also as a substrate for an experiment for placing and observing for example, the gene bDNA etc.

[Example] (Example 1) In this example, the ground substrate which consists of field bearing (0001) of ScMgAlO<sub>4</sub> single crystal (scandium magnesium aluminates) was used. Heat treatment temperature heat-treated by making [ make / to 300 degrees C / hr / \*\* and the temperature fall rate of temperature ] a heat treatment ambient atmosphere air (atmospheric air) for the heating holding time by considering as 1,100 degrees C for 1 hour or more. Then, down stream processing is explained. First, the polish substrate and fixture which carry out surface treatment are washed, and a processing substrate is put into a fixture. At this time, the quality of the material of the fixture for heat treatment to be used did not react with a processing substrate at heat-treatment temperature, and high grade alumina ceramics were used for it as a high grade thing. Next, the fixture into which the substrate was put was put into the electric furnace, and it processed on the above-mentioned heat treatment conditions. It is necessary to warn against polluting a processing substrate with an electric furnace or the dust in an ambient atmosphere at this time. Consequently, a substrate front face turns into a flat front face on atomic level, and a molecular layer step is

\*\*\*\*\*. (Example 2) the weak acid which mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) for the heat treatment ambient atmosphere in Example 1 to Ar (argon) -- voltinism -- it replaced with the ambient atmosphere and others were processed on the same down stream processing as Example 1, and processing conditions. The result obtained by the art of this example 2 was the same as Example 1. (Example 3) the weak acid which mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) for the heat treatment ambient atmosphere in Example 1 to N<sub>2</sub> or (nitrogen) inert gas -- voltinism -- it replaced with the ambient atmosphere and others were processed on the same down stream processing as Example 1, and processing conditions. The result obtained by the art in this example 3 was the same as Example 1. (Example 1 of a comparison) In Example 1, other than making the heating holding time into 30 minutes, using heat-treatment temperature as 800 degrees C, when heat-treated by the same processing conditions and same down stream processing as Example 1, a substrate front face did not become flat on atomic level, and a molecular layer step was not obtained. (Example 4) As a single crystal substrate set as the object of processing, it is 0 (LaAlO<sub>3</sub>).3 0 (Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>).7. The ground thing which consists of field bearing (001) of a single crystal (lanthanum strontium aluminum tantalate) was used. Heat treatment temperature was made into 1,250 degrees C. Other processing conditions and down stream processing presupposed that it is the same as that of Example 1. The result obtained by the art of this example 4 was the same as Example 1. (Example 5 - Example 6) the weak acid which mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) for the heat treatment ambient atmosphere of Example 4 to Ar (argon) -- voltinism -- the weak acid which replaced with the ambient atmosphere (Example 5), and mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) to N<sub>2</sub> or (nitrogen) inert gas -- voltinism -- it processed on the same down stream processing as Example 4, and processing conditions except having replaced with the ambient atmosphere (Example 6). The result obtained by the art shown in each of Example 5 and Example 6 was the same as Example 4. (Example 2 of a comparison) In Example 4 - Example 6, when heat-treatment temperature was replaced with 800 degrees C and the heating holding time was processed as 30 minutes, a substrate front face did not become flat on atomic level. (Example 7) As a single crystal substrate set as the object of processing, it is MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The ground thing which consists of field bearing (111) of a single crystal (spinel) was used. Heat treatment temperature was made into 1,100 degrees C. Other processing conditions and down stream processing presupposed that it is the same as that of Example 1. The result obtained by the art of this example 7 was the same as Example 1. (Example 8 - Example 9) the weak acid which mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) for the heat treatment ambient atmosphere of Example 7 to Ar (argon) -- voltinism -- the weak acid which replaced with the ambient atmosphere (Example 8), and mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) to N<sub>2</sub> or (nitrogen) inert gas -- voltinism -- it processed on the same down stream processing as Example 7, and processing conditions except having replaced with the ambient

atmosphere (Example 9). By the art shown in each of Example 8 and Example 9, the same result as Example 7 was obtained. (Example 3 of a comparison) In Example 7 - Example 9, when heat-treatment temperature was replaced with 800 degrees C and the heating holding time was processed as 30 minutes, a substrate front face did not become flat on atomic level. (Example 10) As a single crystal substrate set as the object of processing, it is NdGaO<sub>3</sub>. The ground thing which consists of field bearing (001) of a single crystal (NEOJI gallate) was used. Heat treatment temperature was made into 1,050 degrees C. Other processing conditions and down stream processing presupposed that it is the same as that of Example 1. The result obtained by the art of this example 10 was the same as Example 1. (Example 11 - Example 13) the weak acid which mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) for the heat treatment ambient atmosphere of Example 10 to Ar (argon) in Example 11 -- voltinism -- it processed on the same down stream processing as Example 10, and processing conditions except having replaced with the ambient atmosphere. Example 12 -- the heat treatment ambient atmosphere of Example 10 -- moreover, the weak acid which mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) to N (nitrogen) or inert gas -- voltinism -- it processed on the same down stream processing as Example 10, and processing conditions except having replaced with the ambient atmosphere. In Example 13, it replaced with the single crystal substrate of Example 10, and processed on the same down stream processing as Example 10, and processing conditions except having used the ground thing which consists of field bearing (110) of a single crystal. The same result as Example 10 was obtained by the art shown in each of Example 11, Example 12, and Example 13. In Example 13, although 1,050 degrees C is optimum temperature whenever [ stoving temperature ], a substrate front face can become flat [ within the limits of 1,000-1,100 degrees C ] on atomic level. (Example 4 of a comparison) In Example 10 - Example 13, when heat-treatment temperature was replaced with 800 degrees C and the heating holding time was processed as 30 minutes, a substrate front face did not become flat on atomic level. (Example 14) As a single crystal substrate set as the object of processing, the ground thing which consists of field bearing (0001) of a ZnO (zinc oxide) single crystal was used. Heat treatment temperature was made into 1,100 degrees C. Other processing conditions and down stream processing presupposed that it is the same as that of Example 1. The result obtained by the art of this example was the same as Example 1. (Example 15 - Example 16) the weak acid which mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) for the heat treatment ambient atmosphere of Example 14 to Ar (argon) -- voltinism -- the weak acid which replaced with the ambient atmosphere (Example 15), and mixed less than 3% of H<sub>2</sub> (hydrogen) to N<sub>2</sub> or (nitrogen) inert gas -- voltinism -- it processed on the same down stream processing as Example 14, and processing conditions except having replaced with the ambient atmosphere (Example 16). By the art shown in each of Example 15 and Example 16, the same result as Example 13 was obtained. (Example 5 of a comparison) In Example 14 - Example 16, when heat-treatment temperature was replaced with 800 degrees C and the heating holding time was processed as 30 minutes, a substrate front face did not become flat on atomic level. (Example 17) As a single crystal substrate used as a processing object, it is SrTiO<sub>3</sub>. The ground thing which consists of field bearing (111) of a single crystal (strontium titanate) was used. Heat treatment temperature is N about 1,250 degrees C and a heat treatment ambient atmosphere. 2 It considered as nitrogen. Other processing conditions and down stream processing presupposed that it is the same as that of Example 1. The result obtained by the art of this example was the same as Example 1. In Example 17, although 1,250 degrees C is optimum temperature whenever [ stoving temperature ], a substrate front face can become flat [ within the limits of 1,100-1,300 degrees C ] on atomic level. (Example 6 of a comparison) In Example 17, when heat-treatment temperature was replaced with 800 degrees C and the heating holding time was processed as 30 minutes, a substrate front face did not become flat on atomic level. (Example 18) As a single crystal substrate used as a processing object, it is Nb:SrTiO<sub>3</sub>. The ground thing which consists of field bearing (100) of a single crystal (niobium strontium titanate) was used. Heat treatment temperature was made into 1,100 degrees C. The heat treatment ambient atmosphere was set to N<sub>2</sub> (nitrogen). Other processing conditions and down stream processing presupposed that it is the same as that of Example 1. The result obtained by the art of this example was the same as Example 1. In Example 18, although 1,150 degrees C is optimum temperature whenever [ stoving temperature ], a substrate front face can become flat [ within the limits of 1,000-1,200 degrees C ] on atomic level. (Example 7 of a comparison) In Example 18, when heat-treatment temperature was replaced with 800 degrees C and the heating holding time was processed as 30 minutes, a substrate front face did not become flat on atomic level. (Example 19) As a single crystal substrate used as a processing object, it is LaAlO<sub>3</sub>. The ground thing which consists of field bearing (100) of a single crystal (lanthanum aluminates) was used. Heat treatment temperature was made into 1,050 degrees C. Other processing conditions and down stream processing presupposed that it is the same as that of Example 1. The result obtained by the art of this example was the same as Example 1. In Example 19, although 1,050 degrees C is optimum temperature whenever [ stoving

temperature ], a substrate front face can become flat [ within the limits of 900-1,200 degrees C ] on atomic level. (Example 8 of a comparison) In Example 19, when heat-treatment temperature was replaced with 800 degrees C and the heating holding time was processed as 30 minutes, a substrate front face did not become flat on atomic level.

[Effect of the Invention] According to this invention, the front face of a substrate can be made flat on atomic level by the easy approach.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-327493

(P2003-327493A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 3 0 B 29/06		C 3 0 B 29/06	A 4 G 0 7 7
	5 0 2		5 0 2 J
H 0 1 L 21/322		H 0 1 L 21/322	Y

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-134675(P2002-134675)

(22) 出願日 平成14年5月9日 (2002. 5. 9)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 櫻田 昌弘

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

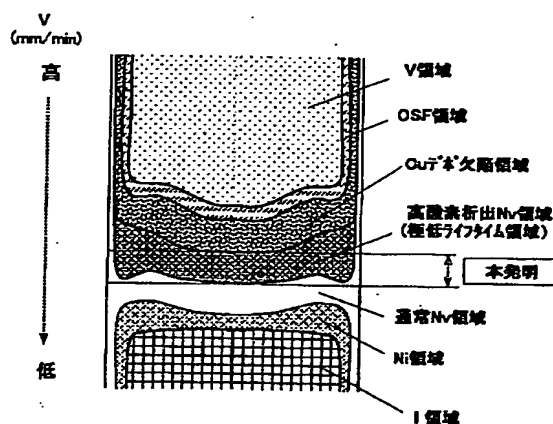
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウエーハ及びエピタキシャルウエーハ並びにシリコン単結晶の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を製造する際、空孔リッチのV領域、OSF領域、そして格子間シリコンリッチのI領域のいずれにも属さず、かつ優れた電気特性とゲッターリング能力を有し、デバイス歩留りを確実に向上させることができるシリコン単結晶及びエピタキシャルウエーハを提供する。

【解決手段】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に、酸素析出処理をした際にBMD密度が $1 \times 10^7$  個/ $\text{cm}^3$ 以上及び/又はウエーハライフタイムが $30 \mu\text{sec}$ 以下の数値を示す高酸素析出Nv領域が消滅する境界の成長速度との間の成長速度に制御して単結晶を育成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在せず、かつ少なくともウエーハ中心が、酸素析出処理後のBMD密度が $1 \times 10^7$  個/cm<sup>3</sup> 以上及び/又はウエーハライフタイムが30μsec以下の数値を示す高酸素析出Nv領域内のものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項2】 前記高酸素析出Nv領域が、ウエーハ面内の80%以上の領域で存在することを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項3】 前記請求項1又は請求項2に記載のシリコン単結晶ウエーハにエピタキシャル層を形成したものであることを特徴とするエピタキシャルウエーハ。

【請求項4】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在せず、かつ少なくとも単結晶の中心が、酸素析出処理をした際にBMD密度が $1 \times 10^7$  個/cm<sup>3</sup> 以上及び/又はウエーハライフタイムが30μsec以下の数値を示す高酸素析出Nv領域となる領域内で単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項5】 前記高酸素析出Nv領域が、面内の80%以上の領域で存在するように単結晶を育成することを特徴とする請求項4に記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項6】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に、酸素析出処理をした際にBMD密度が $1 \times 10^7$  個/cm<sup>3</sup> 以上及び/又はウエーハライフタイムが30μsec以下の数値を示す高酸素析出Nv領域が消滅する境界の成長速度との間の成長速度に制御して単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項7】 前記酸素析出処理が、400～700℃の窒素雰囲気内で20分～5時間の前処理を施し、次いで700～900℃で3～5時間のドライ酸化を施した後、900～1100℃で10～20時間のドライ酸化処理を行うものであることを特徴とする請求項4ないし請求項6のいずれか1項に記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項8】 前記シリコン単結晶の初期酸素濃度を20ppma (ASTM' 79) 以上に制御して単結晶を育成することを特徴とする請求項4ないし請求項7のいずれか1項に記載のシリコン単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、後述するようなV領域、I領域、及びOSF領域のいずれの欠陥も無く、Cuデポジションにより検出される欠陥領域も存在せず、優れた電気特性とゲッターリング能力を有するN領域のシリコン単結晶に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体回路の高集積化に伴う素子の微細化に伴い、その基板となるチョクラルスキー法(CZ法)で作製されたシリコン単結晶に対する品質要求が高まってきている。特に、FPD、LSTD、COP等のグロウンイン(Grown-in)欠陥と呼ばれる、酸化膜耐圧特性やデバイスの特性を悪化させる単結晶成長起因の欠陥が存在し、その密度とサイズの低減が重要視されている。

【0003】これらの欠陥を説明するに当たって、まず、シリコン単結晶に取り込まれるベイカンシイ(Vacancy、以下「V」と略記することがある)と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インターstitial-Si、以下「I」と略記することがある)と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。

【0004】シリコン単結晶において、V領域とは、Vacancy、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、I領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことである。また、V領域とI領域の間には、原子の不足や余分が無い(少ない)ニュートラル(Neutral、以下「N」と略記することがある)領域が存在していることになる。そして、前記グロウンイン欠陥(FPD、LSTD、COP等)というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に点欠陥が凝集した結果として発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、点欠陥は凝集せず、前記グロウンイン欠陥としては存在しないことが判ってきた。

【0005】図7は単結晶の成長速度と欠陥分布を示したものである。前記した両点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度(成長速度)と結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まり、V領域とI領域との境界近辺にはOSF(酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault)と呼ばれる欠陥が、結晶成長軸に対する垂直方向の断面で見た時に、リング状に分布(以下、OSFリングということがある)することが確認されている。そして、これらの結晶成長起因の欠陥は、通常の結晶中固液界面近傍の温度勾配Gが大きい炉内構造(ホットゾーン: HZ)を使用したCZ引上げ機で結晶成長軸方向に



成長速度を高速から低速に変化させた場合、図7に示したような欠陥分布図として得られる。

【0006】結晶成長起因の欠陥を分類すると、例えば成長速度が0.6mm/min前後以上と比較的高速の場合には、空孔型の点欠陥が集合したボイド起因とされているFPD、LSTD、COP等のグロウンイン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これらの欠陥が存在する領域がV領域となる(図7のライン(A))。

【0007】また、成長速度が0.6mm/min以下の場合には、成長速度の低下に伴い、OSFリングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に格子間シリコンが集合した転位ループ起因と考えられているL/D(Large Dislocation: 格子間転位ループの略号、LSEPD、LF PD等)の欠陥(巨大転位クラスタ)が低密度に存在し、これらの欠陥が存在する領域がI領域(L/D領域ということがある)となる。さらに、成長速度を0.4mm/min前後以下と低速にすると、OSFリングがウェーハの中心に収縮して消滅し、全面がI領域となる(図7のライン(C))。

【0008】また、図7に示されるように、近年V領域とI領域の中間でOSFリングの外側に、前記したN領域と呼ばれる、空孔起因のFPD、LSTD、COPも、格子間シリコン起因のLSEPD、LF PDも存在しない領域の存在が発見されている。この領域はOSFリングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、X-ray観察等で析出のコントラストを確認した場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、LSEPD、LF PDが形成されるほどリッチではないI領域側であると報告されている(図7のライン(B))。

【0009】このようなN領域は、通常の方法では、成長速度を下げた時に成長軸方向に対して斜めに存在するため、ウェーハ面内では一部分にしか存在しなかった。このN領域について、ボロコフ理論(V. V. Voronkov; Journal of Crystal Growth, 59(1982)625~643)では、引上げ速度(V)と結晶固液界面軸方向温度勾配(G)の比であるV/Gというパラメータが点欠陥のトータルな濃度を決定すると唱えている。このことから考えると、面内で引上げ速度(成長速度)はほぼ一定のはずであるから、面内でGが分布を持つために、例えば、ある引上げ速度では中心がV領域でN領域を挟んで周辺でI領域となるような結晶しか得られなかった。

【0010】そこで最近、面内のGの分布を改良して、この斜めでしか存在しなかったN領域を、例えば、引上げ速度(成長速度)を徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度でN領域が横全面(ウェーハ全面)に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面N領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、このN領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある程度達成できる。また、結晶が成長するに従ってG

が変化することを考慮し、それを補正して、あくまでもV/Gが一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面N領域となる結晶が拡大できるようになった。

【0011】また、最近では、N領域をさらに分類すると、OSFリングの外側に隣接するNv領域(空孔の多い領域)とI領域に隣接するNi領域(格子間シリコンが多い領域)とがあり、Nv領域では、熱酸化处理した際に酸素析出量が多く、Ni領域では酸素析出が殆ど無いことがわかっている。そのため、図8に示されるように、従来のN領域での結晶成長では、酸素析出量が多いNv領域と酸素析出層が殆ど形成されないNi領域を区別せずに混在させたN領域で成長させるか、あるいはNv領域かNi領域のいずれかの領域でシリコン単結晶の育成を行って、全面N領域のシリコンウェーハを得ることが行われるようになってきている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記のように全面N領域であり、熱酸化处理した際にOSFリングを発生せず、かつ全面にFPD、L/Dが存在しない単結晶であるにもかかわらず酸化膜欠陥が著しく発生する場合があることがわかった。そして、これが酸化膜耐圧特性のような電気特性を劣化させる原因となっており、従来の全面がN領域であるというだけでは不十分であり、電気特性を一層向上させることが望まれていた。さらに、上記酸素析出が多いNv領域で結晶を育成してもゲッターリング能力にバラツキが生じ、必ずしもデバイス歩留りを向上させることにならない場合があり、品質のさらなる改善が望まれていた。

【0013】そこで本発明は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を製造する際、空孔リッチのV領域、OSF領域、そして格子間シリコンリッチのI領域のいずれにも属さず、かつ優れた電気特性とゲッターリング能力を有し、デバイス歩留りを確実に向上させることができるシリコン単結晶及びエピタキシャルウェーハを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウェーハにおいて、熱酸化处理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在せず、かつ少なくともウェーハ中心が、酸素析出処理後のBMD密度が $1 \times 10^7$  個/cm<sup>3</sup>以上及び/又はウェーハライフタイムが30μsec以下の数値を示す高酸素析出Nv領域内のものであることを特徴とするシリコン単結晶ウェーハが提供される(請求項1)。

【0015】このようなシリコン単結晶ウェーハは、V領域のFPD等の欠陥、I領域の巨大転位クラスタ(LSEPD、LF PD)、及びOSF欠陥が形成されない

N領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥（Cuデポジション欠陥）が存在せず、ウエーハライフタイムが低くなる程の高酸素析出により極めて高いゲッターリング能力を有し、しかも、高酸化膜耐圧で優れた電気特性を有し、デバイス歩留りを確実に向上させることができるものとなる。

【0016】この場合、前記高酸素析出Nv領域が、ウエーハ面内の80%以上の領域で存在することが好ましい（請求項2）。前記のような高酸素析出Nv領域は、ウエーハ面内のより広い領域を占めることが好ましいが、ウエーハ面内の80%以上の領域が高酸素析出Nv領域であるウエーハであれば、ウエーハのほぼ全体が十分に高いゲッターリング能力を有し、デバイス歩留りを十分に向上させることができるものとなる。

【0017】また、上記シリコン単結晶ウエーハにエピタキシャル層を形成したものであることを特徴とするエピタキシャルウエーハが提供される（請求項3）。このようなエピタキシャルウエーハであれば、無欠陥のエピタキシャル層が形成され、電気特性とゲッターリング能力にも優れたエピタキシャルウエーハとなる。

【0018】さらに本発明によれば、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域が存在せず、かつ少なくとも単結晶の中心が、酸素析出処理をした際にBMD密度が $1 \times 10^7$  個/cm<sup>3</sup>以上及び／又はウエーハライフタイムが30μsec以下の数値を示す高酸素析出Nv領域となる領域内で単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法が提供される（請求項4）。

【0019】このような製造方法によれば、育成した結晶をウエーハとしたときに、V領域のFPD等の欠陥、I領域の巨大転位クラスタ、及びOSF欠陥が形成されないN領域であって、Cuデポジション欠陥が存在せず、ウエーハライフタイムが低くなる程十分に酸素析出が生じてゲッターリング能力を有するとともに、優れた電気特性を有するシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。

【0020】この場合、前記高酸素析出Nv領域が、面内の80%以上の領域で存在するように単結晶を育成することが好ましい（請求項5）。このように高酸素析出Nv領域が面内の80%以上の領域を占めるようにシリコン単結晶を育成すれば、ほぼ全面にわたって極めて高いゲッターリング能力を有するシリコン単結晶ウエーハを確実に得ることができる。

【0021】また、他の方法として、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、OSFリング消滅後に残存するCuデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速

度を漸減した場合に、酸素析出処理をした際にBMD密度が $1 \times 10^7$  個/cm<sup>3</sup>以上及び／又はウエーハライフタイムが30μsec以下の数値を示す高酸素析出Nv領域が消滅する境界の成長速度ととの間の成長速度に制御して単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法が提供される（請求項6）。

【0022】このような方法によっても、FPD等のV領域欠陥、巨大転位クラスタ等のI領域欠陥、及びOSF欠陥が形成されず、Cuデポジション欠陥も存在せず、優れた電気特性とゲッターリング能力を有するシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。

【0023】この場合、酸素析出処理は、400～700℃の窒素雰囲気内で20分～5時間の前処理を施し、次いで700～900℃で3～5時間のドライ酸化を施した後、900～1100℃で10～20時間のドライ酸化処理を行うものとするのが好ましい（請求項7）。このような酸素析出処理をして測定されるBMD密度及び／又はウエーハライフタイムを基準として上記のようにシリコン単結晶を育成すれば、確実に所望のゲッターリング能力を有するシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。

【0024】また、シリコン単結晶の初期酸素濃度を20ppma（ASTM'79）以上に制御して単結晶を育成することが好ましい（請求項8）。上記のような初期酸素濃度に制御してシリコン単結晶を育成すれば、酸素析出熱処理後、特に優れたゲッターリング能力を有するシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。

【0025】以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。

1) FPD (Flow Pattern Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と弗酸と水の混合液で表面をエッチング（Seccoエッチング）することによりピットおよびさざ波模様が生じる。このさざ波模様をFPDと称し、ウエーハ面内のFPD密度が高いほど酸化膜耐圧の不良が増える（特開平4-192345号公報参照）。

2) SEPD (Secco Etch Pit Defect) とは、FPDと同一のSeccoエッチングを施した時に、流れ模様（flow pattern）を伴うものをFPDと呼び、流れ模様を伴わないものをSEPDと呼ぶ。この中で10μm以上の大きいSEPD（LSEPD）は転位クラスターに起因すると考えられ、デバイスに転位クラスターが存在する場合、この転位を通じて電流がリークし、P-Nジャンクションとしての機能を果たさなくなる。

3) LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) と

は、成長後のシリコン単結晶棒からウェーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、ウェーハを劈開する。この劈開面より赤外光を入射し、ウェーハ表面から出た光を検出することでウェーハ内に存在する欠陥による散乱光を検出することができる。ここで観察される散乱体については学会等ですでに報告があり、酸素析出物とみなされている(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, P3679, 1993参照)。また、最近の研究では、八面体のボイド(穴)であるという結果も報告されている。

【0028】4) COP (Crystal Originated Particle) とは、ウェーハの中心部の酸化膜耐圧を劣化させる原因となる欠陥で、SecoエッチではFPDになる欠陥が、SC-1洗浄(NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1:10の混合液による洗浄)では選択エッチング液として働き、COPになる。このピットの直径は1μm以下で光散乱法で調べる。

【0029】5) L/D (Large Dislocation: 格子間転位ループの略号) には、LSEPD、LFPD等があり、格子間シリコンが凝集した転位ループ起因と考えられている欠陥である。LSEPDは、上記したようにSEPDの中でも10μm以上の大きいものをいう。また、LFPDは、上記したFPDの中でも先端ピットの大きさが10μm以上の大きいものをいい、こちらも転位ループ起因と考えられている。

【0030】6) Cuデポジション法は、半導体ウェーハの欠陥の位置を正確に測定し、半導体ウェーハの欠陥に対する検出限界を向上させ、より微細な欠陥に対しても正確に測定し、分析できるウェーハの評価法である。

【0031】具体的なウェーハの評価方法は、ウェーハ表面上に所定の厚さの絶縁膜を形成させ、前記ウェーハの表面近くに形成された欠陥部位上の絶縁膜を破壊して欠陥部位にCu等の電解物質を析出(デポジション)するものである。つまり、Cuデポジション法は、Cuイオンが溶存する液体の中で、ウェーハ表面に形成した酸化膜に電位を印加すると、酸化膜が劣化している部位に電流が流れ、CuイオンがCuとなって析出することを利用した評価法である。酸化膜が劣化し易い部分にはCOP等の欠陥が存在していることが知られている。

【0032】Cuデポジションされたウェーハの欠陥部位は、集光灯下や直接的に肉眼で分析してその分布や密度を評価することができ、さらに顕微鏡観察、透過電子顕微鏡(TEM)または走査電子顕微鏡(SEM)等でも確認することができる。

【0033】7) BMD (Bulk Micro Defect) とは、CZシリコン結晶中に過飽和に固溶していた格子間酸素が熱処理によりSiO<sub>2</sub>等として析出した酸素析出物のことであり、BMDがウェーハの内部

に存在する場合はイントリンシックゲッタリング(IG)に寄与することができる。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明者らは、グローニン欠陥の無いN領域で結晶を育成しても、酸化膜耐圧特性が悪いものがあり、その原因を調べるため、Cuデポジション法によりN領域についてさらに詳細に調査したところ、OSF領域の外側のN領域(Nv領域)であって、析出熱処理後、酸素析出が発生し易い領域の一部にCuデポジション処理で検出される欠陥が著しく発生する領域があることを発見した。そして、これが酸化膜耐圧特性のような電気特性を劣化させる原因となっていることをつきとめた。

【0035】そこで、このOSFの外側のN領域であって、Cuデポジションにより検出される欠陥領域(Cuデポ欠陥領域)のない領域をウェーハ全面に広げることができれば、前記種々のグローニン欠陥がないとともに、酸化膜耐圧特性が向上したウェーハが得られることになる。

【0036】ところが、上記のようなCuデポジション欠陥領域を含まないNv領域内でシリコン単結晶を育成してウェーハを作製したところ、酸化膜耐圧特性は向上するものの、ゲッタリング能力にバラツキが大きく、十分なゲッタリング効果が得られない場合があった。このようにゲッタリング能力が十分でないと、デバイス工程での歩留りを低下させることになってしまう。

【0037】そこで本発明者らは、ゲッタリング能力の低下の原因を究明すべく、Nv領域で育成したシリコン単結晶の酸素析出量について詳しく調査した。その結果、Nv領域の酸素析出量は、OSF近傍で最も高く、Ni領域に近づくほど減少するように分布しており、大幅なばらつきがあることがわかった。すなわち、Nv領域でシリコン単結晶を育成しても、Ni領域に近いNv領域では酸素析出量が不十分となり、そのためにゲッタリング能力が十分得られないことがわかった。

【0038】さらに本発明者らは、Nv領域で育成したシリコンウェーハについて詳細に調査した結果、V領域、OSF領域、I領域、及びCuデポジション欠陥領域を含まないNv領域であって、酸素析出処理後のBMD密度が $1 \times 10^7$  個/cm<sup>3</sup>以上及び/又はウェーハライフタイム(WLT)が30μsec以下の数値を示すNv領域(高酸素析出Nv領域)内のシリコン単結晶ウェーハであれば、高耐圧かつ高析出により、電気特性だけでなく、ゲッタリング能力に極めて優れたN領域のシリコン単結晶ウェーハとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0039】以下、図面を参照しながらさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。図2は、本発明のシリコン単結晶ウェーハを製造する際に使用することができる単結晶引上げ装置の一例を示して

いる。この単結晶引上げ装置 30 は、引上げ室 31 と、引上げ室 31 中に設けられたルツボ 32 と、ルツボ 32 の周囲に配置されたヒータ 34 と、ルツボ 32 を回転させるルツボ保持軸 33 及びその回転機構（図示せず）と、シリコンの種結晶を保持するシードチャック 6 と、シードチャック 6 を引上げるワイヤ 7 と、ワイヤ 7 を回転又は巻き取る巻取機構（図示せず）を備えている。また、ヒータ 34 の外側周囲には断熱材 35 が配置されている。

【0040】ルツボ 32 は、その内側のシリコン融液（湯）2 を収容する側には石英ルツボが設けられ、その外側には黒鉛ルツボが設けられている。別に、最近では引上げ室 31 の水平方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液 2 に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる、いわゆる MCZ 法が用いられることも多い。

【0041】また、本発明の製造方法に関わる製造条件を設定するために、環状の黒鉛筒（遮熱板）12 が設けられており、さらに結晶の固液界面 4 近傍の外周に環状の外側断熱材 10 が設けられている。この外側断熱材 10 は、その下端とシリコン融液 2 の湯面 3 との間に 2 ～ 20 cm の間隔を設けて設置されている。こうすれば、結晶中心部分の温度勾配  $G_c$  [ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ] と結晶周辺部分の温度勾配  $G_e$  との差が小さくなり、例えば結晶周辺の温度勾配の方が結晶中心より低くなるように炉内温度を制御することもできる。外側断熱材 10 は黒鉛筒 12 の外側にあり、黒鉛筒 12 の内側にも内側断熱材 11 を設けている。また、黒鉛筒 12 の上には冷却筒 14 があって冷却媒体を流して強制冷却している。さらに、冷却ガスを吹き付けたり、放射熱を遮って単結晶を冷却する筒状の冷却手段を設けてもよい。

【0042】このような単結晶引上げ装置 30 を用いてシリコン単結晶を製造するには、まず、ルツボ 32 内でシリコンの高純度多結晶原料を融点（約  $1420^{\circ}\text{C}$ ）以上に加熱して融解する。次に、ワイヤ 7 を巻き出すことにより融液 2 の表面略中心部に種結晶の先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ保持軸 33 を回転させるとともに、ワイヤ 7 を回転させながら巻き取る。これにより種結晶も回転しながら引上げられ、単結晶の育成が開始され、以後、引上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の単結晶棒 1 を得ることができる。

【0043】このとき、従来の無欠陥結晶の育成では、N 領域全体、あるいは Nv 領域または Ni 領域のいずれかの領域内でシリコン単結晶の育成を行っていた。しかし、本発明では、熱酸化処理をした際にリング状に発生する OSF の外側の N 領域であって、Cu デポジションにより検出される欠陥領域が存在せず、かつ少なくとも単結晶の中心が、酸素析出処理をした際に BMD 密度が  $1 \times 10^7$  個/ $\text{cm}^3$  以上及び/又はウエーハライフタ

イムが  $30 \mu\text{sec}$  以下の数値を示す高酸素析出 Nv 領域となる領域内で単結晶を育成する。このように単結晶を育成してウエーハに加工すれば、ウエーハ中心から周辺にかけて広い領域で無欠陥領域となり、さらに酸素析出処理によって極めて高いゲッターリング能力と優れた電気特性を有し、デバイス歩留りを確実に向上させることができるものとなる。

【0044】図 1 は、上記のような本発明の高酸素析出 Nv 領域内での成長速度を表したものである。この図に示されるように、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を結晶肩から直胴尾部にかけて高速から低速へ漸減させた場合、成長速度に応じて、V 領域、OSF リング領域、Cu デポジション欠陥領域、Nv 領域、Ni 領域、I 領域（巨大転位クラスタ発生領域）の順に各相が形成されるが、本発明では、Nv 領域のうち、OSF リング消滅後に残存する Cu デポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に、酸素析出処理をした際に BMD 密度が  $1 \times 10^7$  個/ $\text{cm}^3$  以上及び/又はウエーハライフタイムが  $30 \mu\text{sec}$  以下の数値を示す高酸素析出 Nv 領域が消滅する境界の成長速度との間の成長速度に制御して単結晶全体を育成すればよい。このようにシリコン単結晶を育成すれば、図 1 に示されるように少なくとも単結晶の中心では高酸素析出 Nv 領域（極低ライフタイム領域）となり、例えば中心から周辺にかけて 50% 以上、あるいは面内の 80% 以上の領域で高酸素析出 Nv 領域が存在する単結晶を容易に育成することができる。

【0045】このような高酸素析出 Nv 領域（極低ライフタイム領域）となる成長速度に制御して単結晶を育成してウエーハに加工することで、FPD 等の V 領域欠陥、巨大転位クラスタ（LSEPD、LFPD）等の I 領域欠陥、OSF 欠陥を含まず、Cu デポジションにより検出される欠陥もなく、しかも窒素及びドライ酸素雰囲気下で酸素析出処理した際、酸素析出物が V 領域と同等もしくはそれ以上にバルク中に形成され、酸化膜耐圧が良好であるのみならず、非常に優れたゲッターリング能力を有するシリコンウエーハとなる。

【0046】なお、BMD 密度は酸素析出処理の温度や時間によって異なってくるが、本発明における酸素析出処理は、 $400 \sim 700^{\circ}\text{C}$  の窒素雰囲気内で 20 分～5 時間の前処理を施し、次いで  $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$  で 3～5 時間のドライ酸化を施した後、 $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$  で 10～20 時間のドライ酸化処理を行うものを基準とすることが好ましい。すなわち、上記のような酸素析出処理を施した後、バルク中の BMD 密度あるいはウエーハライフタイムを測定したときに、それぞれ  $1 \times 10^7$  個/ $\text{cm}^3$  以上、あるいは  $30 \mu\text{sec}$  以下の数値を示す Nv 領域を判断基準とし、このような高酸素析出 Nv 領域となるシリコン単結晶ウエーハとすれば、極めて優れたゲッターリング能力を有し、デバイス工程での歩留りを向

上させることができる。

【0047】なお、本発明の高酸素析出N<sub>v</sub>領域は、ウエーハの全体（100%）がこの領域であることが望ましいが、実際には図1に見られるように、結晶周辺では外方拡散により無欠陥、無酸素析出領域が必然的に生じる。従って、ウエーハ面内の80%以上が高酸素析出N<sub>v</sub>領域であれば、酸素析出処理によりウエーハの大部分で高酸素析出となり、デバイス工程における歩留りを十分に向上することができる。

【0048】また、本発明における高酸素析出N<sub>v</sub>領域は、例えば、初期酸素濃度の制御や、育成中のシリコン単結晶の900℃以下の低温領域における通過時間を長くすることなどにより酸素析出量を大幅に（通常のN<sub>v</sub>領域の2倍以上）高めることもできる。なお、初期酸素濃度が低過ぎると、ウエーハに酸素析出処理を施しても高いゲッターリング能力を発揮するほどの十分な酸素析出量が得られないおそれがあるので、初期酸素濃度を20ppma（ASTM'79）以上に制御して単結晶を育成することが好ましい。

【0049】さらにシリコン単結晶を育成する際、結晶中固液界面近傍の温度勾配Gが大きいHZ構造により0.5mm/min以上の成長速度で単結晶の育成を行えば、製造マージンが拡大し、容易に量産化することもできる。

【0050】また、上記のようなシリコン単結晶ウエーハを用いることで、無欠陥であり、電気特性及びゲッターリング能力にも優れたエピタキシャルウエーハを得ることもできる。すなわち、本発明に係るシリコン単結晶ウエーハは、V領域、I領域、及びOSF領域のいずれの欠陥も無いため、その表面にエピタキシャル層を形成すれば、無欠陥の単結晶シリコンのエピタキシャル層となり、また、基板のゲッターリング能力にも優れたエピタキシャルウエーハとすることができる。

【0051】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実験1）：高酸素析出N<sub>v</sub>領域の確認

図2の単結晶製造装置30を用いて、以下のように結晶成長速度の漸減実験を行い、各領域の境界における成長速度を調べた。まず、24インチ（600mm）径の石英ルツボに原料となる多結晶シリコンを120kgチャージし、直径8インチ（200mm）、方位<100>のシリコン単結晶を育成した。ウエーハの酸素濃度は24~27ppma（ASTM'79値）となるように単結晶を育成した。また、単結晶を育成する際、成長速度を直胴部10cmから尾部にかけて0.70mm/minから0.30mm/minまで直線的に漸減させるように制御した。

【0052】上記のように育成した各シリコン単結晶棒の直胴部を、図3（a）に示したように結晶軸方向に1

0cm毎の長さでブロックに切断した後、各ブロックをさらに結晶軸方向に縦割り切断し、約2mm厚のサンプルを数枚作製した。上記サンプルについてWLT測定器（SEMILAB WT-85）及びセコエッチングにより、V領域、OSF領域、I領域の各領域の分布状況とFPD、LEP等の分布状況、そしてOSF熱処理によるOSFの発生状況を調査し、さらに、Cuデポ欠陥領域、BMD密度等も調査して、各領域の境界の成長速度を確認した。その結果を図3（b）に示した。

【0053】具体的には、各サンプルを平面研削した後、ミラーエッチング、セコエッチング（30分間）を施し、無攪拌のまま放置し、所定の処理後、各欠陥の密度測定を行った。OSFの評価に関しては、1150℃、100分間（ウェット酸素雰囲気下）の熱処理後冷却し（800℃で出し入れ）、薬液で酸化膜を除去した後、OSFリングパターンの確認と密度測定を行った。

【0054】Cuデポ欠陥領域については、図4に示したように、直径6インチのウエーハ形状にくり抜き加工し、鏡面加工仕上げの上、ウエーハ表面に熱酸化膜を形成した後、Cuデポジション処理を施し、酸化膜欠陥の分布状況を確認した。評価条件は次のとおりである。

酸化膜：25nm

電界強度：6MV/cm

電圧印加時間：5分間

図5（a）は、Cuデポジションで欠陥が発生したN<sub>v</sub>領域の評価結果であり、（b）は、Cuデポジションにより欠陥が発生しなかったN<sub>v</sub>領域の評価結果である。

【0055】また、鏡面仕上げのウエーハに加工し、酸化膜耐圧特性の評価を行った。なお、C-モード測定条件は次のとおりである。

1）酸化膜：25nm

2）測定電極：リン・ドーブ・ポリシリコン、

3）電極面積：8mm<sup>2</sup>

4）判定電流：1mA/cm<sup>2</sup>

【0056】酸素析出処理後のBMD密度とウエーハライフタイム測定評価を行った際の酸素析出処理は以下の通りである。

1段目：650℃窒素雰囲気中、2時間

2段目：800℃、4時間ドライ酸化

3段目：1000℃、16時間ドライ酸化処理後冷却以上の調査、測定から各領域の境界における成長速度を確認できた。それを表1に示す。

【0057】

【表1】

境 界	成長速度 (mm/min)
OSF消滅境界	0.571
Cuデポジション欠陥領域/ 高酸素析出N <sub>v</sub> 領域境界	0.562
高酸素析出N <sub>v</sub> 領域消滅境界	0.540
N <sub>v</sub> 消滅境界	0.529
NI領域/I領域境界	0.520

【0058】（実験2）：高酸素析出N<sub>v</sub>領域のシリコン単結晶の育成

表1に示した結果から、本発明の高酸素析出N<sub>v</sub>領域内で単結晶を育成できるように0.562～0.540 m m/minの成長速度に制御してシリコン単結晶を引き\*

項 目	評 価
F P D	発生せず
L F P D、L S E P	発生せず
O S F	発生せず
C uデポジション欠陥	発生せず
酸化膜耐圧（Cモード）	100%
BMD密度	面内 80%以上で $5 \times 10^4$ 個/cm <sup>2</sup> 以上
W L T	面内 80%以上で 20 $\mu$ sec 以下

【0060】表2の結果から、高酸素析出N<sub>v</sub>領域内でシリコン単結晶を育成することにより、F P D等のV領域欠陥、巨大転位クラスタ（L S E P D、L F P D）等のI領域欠陥、O S F欠陥を含まず、C uデポジションにより検出される欠陥もなく、優れた酸化膜耐圧を有するとともに、BMD密度が極めて高く、ウェーハライフタイムが極めて短くなり、優れたゲッタリング能力を有するシリコンウェーハが得られることがわかる。

【0061】（実験3）：初期酸素濃度とBMD密度との関係

本発明に係る高酸素析出N<sub>v</sub>領域内でシリコン単結晶を育成し、これをウェーハに加工して初期酸素濃度を測定し、その後、前記と同様に酸素析出処理を施してBMD密度を測定した。また、従来法によりV領域内でシリコン単結晶を育成し、これをウェーハに加工して初期酸素濃度を測定し、その後、前記と同様に酸素析出処理を施してBMD密度を測定した。さらに、従来法によりN<sub>v</sub>領域内でシリコン単結晶を育成し、前記と同様の初期酸素濃度測定とBMD密度測定を行った。

【0062】図6は、各ウェーハについて、そのBMD密度と初期酸素濃度との関係をプロットしたものである。この図から、高酸素析出N<sub>v</sub>領域内で育成したシリコンウェーハは、全体的にBMD密度が高く、V領域の結晶と同等以上のBMD密度が得られることがわかる。特に、初期酸素濃度が20～24 p p m aの範囲内の比較的低いものでも、 $1 \times 10^7$  個/cm<sup>2</sup> 以上の高いBMD密度が達成されており、ゲッタリング能力が高いものであることが分かる。

【0063】一方、従来のN<sub>v</sub>領域内で育成したシリコンウェーハは、初期酸素濃度が24 p p m a以上と比較的高かったにもかかわらず、全体的にBMD密度が本発明より少なく、バラツキが大きいものとなることがわかる。

【0064】尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0065】例えば、本発明によりシリコン単結晶の製

\*上げ、育成した単結晶から鏡面仕上げしたシリコンウェーハに加工し、ウェーハの各品質を評価した。その結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

造を行う際に使用する装置は、図2のような装置に限定されず、熱酸化処理をした際にリング状に発生するO S Fの外側のN領域であって、C uデポジションにより検出される欠陥領域が存在せず、かつ少なくとも単結晶の中心が、酸素析出処理をした際にBMD密度が $1 \times 10^7$  個/cm<sup>2</sup> 以上及び/又はウェーハライフタイムが30  $\mu$  sec以下の数値を示す高酸素析出N<sub>v</sub>領域となる領域内で単結晶を育成することができる装置であれば、限定無く使用することができる。

【0066】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、チョクラスキー法によりシリコン単結晶を製造する際、空孔リッチのV領域、O S F領域、C uデポジション欠陥領域、そして格子間シリコンリッチのI領域のいずれにも属さず、高耐圧及び高析出により、優れた電気特性とゲッタリング能力を有するシリコン単結晶が提供される。さらにこのシリコンウェーハを用いることで、エピタキシャル層には欠陥が形成されず、また、優れたゲッタリング能力を備えたエピタキシャルウェーハを提供することもできる。これらのシリコンウェーハあるいはエピタキシャルウェーハを用いればデバイス工程での歩留りを大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による高酸素析出N<sub>v</sub>領域の成長速度と結晶欠陥分布の関係を表す説明図である。

【図2】本発明で使用することができるC Zシリコン単結晶製造装置の一例である。

【図3】（a）単結晶成長速度と結晶切断位置の関係を示す関係図である。

（b）成長速度と各領域を示す説明図である。

【図4】C uデポジション評価試料の作製方法を示す説明図である。

【図5】C uデポジションによりN<sub>v</sub>領域における欠陥分布を観察した結果図である。

（a）C uデポジション領域

（b）欠陥のないN<sub>v</sub>領域

【図6】初期酸素濃度と酸素析出処理後のBMD密度の関係を示す図である。

【図7】従来の技術による成長速度と結晶の欠陥分布を

示す説明図である。

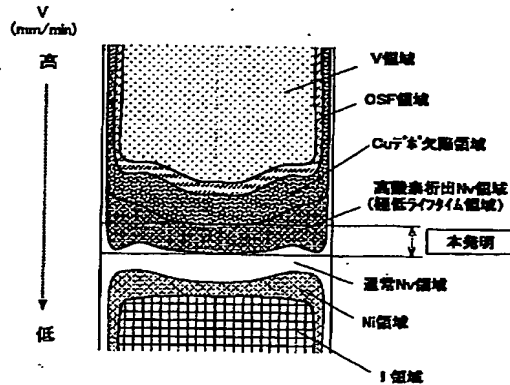
【図8】従来法のN領域成長での成長速度と結晶欠陥分布の関係を表す説明図である。

【符号の説明】

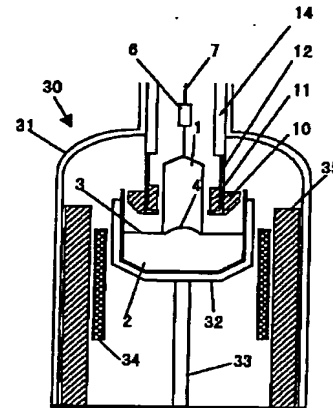
1…成長単結晶棒、2…シリコン融液、3…湯面、  
4…固液界面、6…シードチャック、7…ワイヤ、\*

\* 10…外側断熱材、11…内側断熱材、12…黒鉛筒、30…単結晶引き上げ装置、31…引き上げ室、32…ルツボ、33…ルツボ保持軸、34…ヒータ、35…断熱材、V…V領域、N…N領域、OSF…OSFリング及びOSF領域、I…I領域。

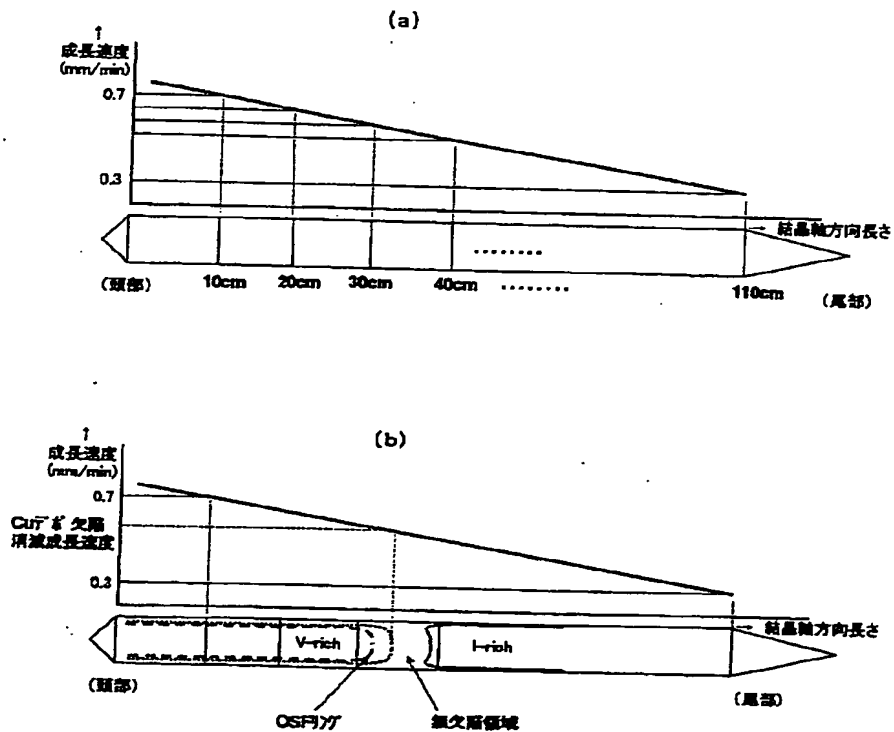
【図1】



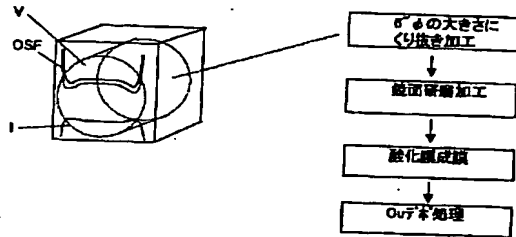
【図2】



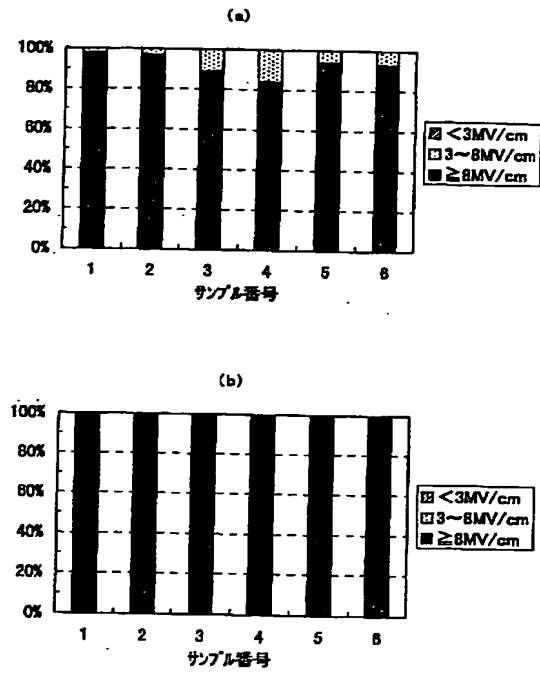
【図3】



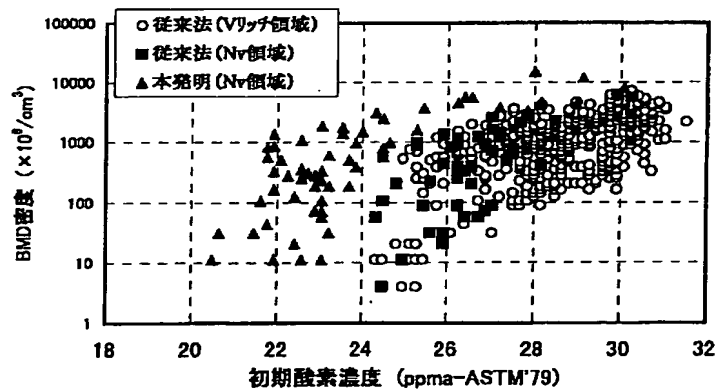
【図4】



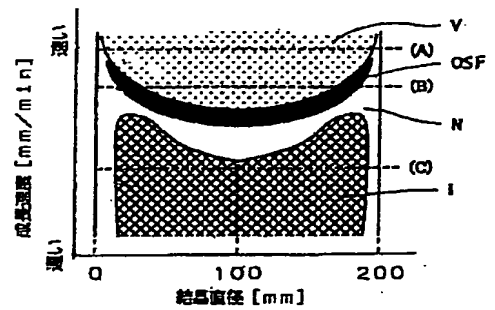
【図5】



【図6】

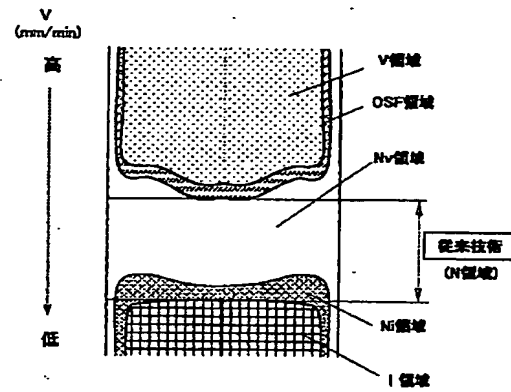


【図7】





【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 三田村 伸晃  
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

(72)発明者 布施川 泉  
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

(72)発明者 太田 友彦  
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

F ターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF10 EB01 EH09  
 GA06 GA10 HA12 PF55